

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C09K 3/10, E04B 1/66, C08L 21/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/35208 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Juli 1999 (15.07.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/00075 (22) Internationales Anmeldedatum: 8. Januar 1999 (08.01.99)		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, ID, IN, JP, KR, NZ, RU, SG, UA, US, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 198 00 489.3 9. Januar 1998 (09.01.98) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DÄTWYLER AG GUMMI + KUNSTSTOFFE [CH/CH]; CH-6467 Schattorf (CH). (71)(72) Anmelder und Erfinder: MANG, Thomas [DE/DE]; Saalangerstrasse 40, D-82377 Penzberg (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DAHM, Jürgen [CH/CH]; Dätwyler AG Gummi + Kunststoffe, CH-6467 Schattorf (CH). PREISSER, Günter [CH/CH]; Dätwyler AG Gummi + Kunststoffe, CH-6467 Schattorf (CH). (74) Anwalt: STERNAGEL & FLEISCHER; Braunsberger Feld 29, D-51429 Bergisch Gladbach (DE).			

(54) Title: SEALING MATERIAL WHICH SWELLS WHEN TREATED WITH WATER

(54) Bezeichnung: WASSERQUELLENDES DICHTUNGSMATERIAL

(57) Abstract

The invention relates to an optionally foamed sealing composition for preformed seals which can swell when treated with water. The invention also relates to a method for the production thereof out of natural rubber and/or elastomers with a matrix comprised of natural rubber/elastomer components and particle-shaped water absorbing material stored therein. The water absorbing material is a combination of (A) polysaccharide(s) selected from cellulose, starch, starch derivatives removed from grafted starch, amylose, amylopectin, dextran, pectin, inulin, chitin, xanthan, alginic acid, alginates, carrageenan, pustulan, callose, laminarin, guluronic acid, pullulan, lichenin or mixtures of the same with (B) a highly water absorbent synthetic polymer selected from polymers based on (meth)acrylate, poly(meth)acrylic acid and the salts thereof, polyacrylamide, polyalcohols or copolymers of said synthetic polymers. The invention also relates to additional cross-linking and processing auxiliary agents and to property improving agents. It is possible to securely seal superstructures, substructures, tunnels and canals with the assistance of the inventive sealing compositions.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung ist eine mit Wasser quellbare, gegebenenfalls aufgeschäumte Dichtungszusammensetzung für vorgeformte Dichtungen sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung aus Kautschuk und/oder Elastomeren mit einer Matrix aus Kautschuk/Elastomerkomponente und darin eingelagertem teilchenförmigen wasseraufnehmenden Material, wobei das wasseraufnehmende Material eine Kombination von (A) Polysaccharid(en), ausgewählt aus Cellulose, Stärke, Stärkederivaten ausgenommen gepropster Stärke, Amylose, Amylopektin, Dextrane, Pektine, Inulin, Chitin, Xanthan, Alginsäure, Alginaten, Carragenan, Pustulan, Callose, Laminarin, Guluronsäure, Pullulan, Lichenin oder Mischungen derselben mit (B) für Wasser hochsaugaktivem synthetischen Polymer, ausgewählt aus Polymeren auf (Meth)acrylatbasis, Poly(meth)acrylsäure und deren Salzen, Polyacrylamid, Polyalkoholen oder Copolymeren der genannten synthetischen Polymeren ist und weiteren Vernetzungs- und Verarbeitungshilfsmitteln und Eigenschaftsverbesserern. Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Dichtungszusammensetzungen ist eine sichere Abdichtung von Bauwerken im Hoch- und Tiefbau, in Tunnels und Kanälen möglich.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Maurenien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun			PT	Portugal		
CN	China	KR	Republik Korea	RO	Rumänien		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SG	Singapur		
EE	Estland	LR	Liberia				

WASSERQUELLENDES DICHTUNGSMATERIALTechnisches Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung richtet sich auf mit Wasser quellbare Dichtungszusammensetzungen zur Herstellung von vorgeformten Dichtungen für den Hoch-, Tief- und Ingenieurbau, insbesondere zur Fugenabdichtung und zum Ausgleich von Dimensionsänderungen von Bauteilen. Die Dichtungszusammensetzungen enthalten Kautschuk und/oder Elastomere und in deren Matrix eingebettet eine Kombination von stark Wasser aufnehmenden Materialien wie Polysaccharide und hydrophile Polymere, die als sogenannte Superabsorber bekannt sind.

Stand der Technik

Wasserquellende Dichtungszusammensetzungen sind seit langem bekannt.

In der DE-A-42 26 198 wird ein bei Kontakt mit Wasser quellbares Dichtungsmaterial, besonders zur Fugenabdichtung oder zum Ausgleich von Dimensionsänderungen im Hoch-, Tief- und Ingenieurbau oder in anderen technischen Bereichen, beschrieben. Das Dichtungsmaterial ist durch Polymerisation aus einem Reaktionsgemisch von monomeren, wasserlöslichen oder wassermischbaren Acryl- und/oder Methacrylsäuren und/oder Derivaten dieser Säuren herstellbar. Die beschriebenen Abdichtmaterialien haben den Nachteil, daß toxische Rohstoffe zum Einsatz kommen, die auch nach dem Aushärten des Bandes zum Teil im Abdichtmaterial verbleiben und die Umwelt belasten.

Aus DE-A-36 10 645 ist ein wasserquellendes Dichtungsmittel bekannt, das als polymeres Grundmaterial kein hydrophobes Polymer wie Kautschuk enthält, sondern ein hydrophiles Additionsprodukt eines niedermolekularen Polyolefinpolyols und Ethylenoxid, das reaktionsfähige Hydroxylgruppen enthält. Als wasserabsorbierende Polymere sind in der Zusammensetzung enthalten verseifte PVA-Natriumacrylat-Copolymere, CMC, hydrolysierte

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Polyacrylsäuren, Mischungen aus Stärke und hydrolysierten Polyacrylnitrilen oder Mischungen aus Stärke und Natriumpolyacrylaten. Die Vernetzung erfolgt mittels Isocyanat.

5 In DE-A-35 32 961 ist ein Dichtungsmaterial beschrieben, das als wasserquellendes Material eine Mischung von wasserabsorbierendem Polymer und Kautschuk oder Kunstharz enthält. Als wasserabsorbierende Polymere sind genannt: CMC, Stärke-Polyacrylnitrilhydrolysat, Stärke-Polyacrylat, Natriumpolyacrylathydrolysat. Das wasserquellende Material kann aufgeschäumt sein, so daß dessen spezifische Dichte 0,1 bis 0,9 g/cm³ beträgt.

10

In EP-A-160 438 ist ein wasserquellendes Dichtungsmaterial beschrieben, das einen Körper aus wasserquellendem Polymermaterial und nicht wasserquellendem Material aufweist, der von einer Schicht umgeben ist, die gegenüber Wasser mit neutralem pH-Wert undurchlässig ist, jedoch für Wasser im alkalischen Bereich durchlässig ist. Der Körper enthält ein wasserunlösliches gummiartiges Polymer und ein stark wasseraufnehmendes Harz, z.B. vernetzte Polyacrylsäuresalze, Reaktionsprodukte von Stärke und Polyacrylsäure.

15

20 US-A-5,011,875 richtet sich auf wasserquellendes Dichtungszusammensetzungen aus Kautschuk, thermoplastischen Polymeren und wasserabsorbierendem Material, wie Polymeren auf Basis von Acrylsäure, Stärke-Polyacrylsäurepropfcopolymere, Stärke-Polyacrylnitrilpropfcopolymere,

25 CMC.

Aus US-A-5,075,373 ist ein wasserquellendes Dichtungsmaterial bekannt, das in einer Matrix aus Kautschuk oder synthetischen Elastomeren eingelagerte Teilchen eines wasseraufnehmenden Harzes aufweist, wie zum Beispiel vernetzte Polyacrylsäuresalze, Stärke-Acrysäure-Pfropfcopolymere, Stärke-Ethylacrylat-Pfropfcopolymere, CMC.

30

EP-A-118 998 richtet sich auf eine wasserquellende Dichtung aus Chloroprenkautschuk in Mischung mit hydrophilen, wasserabsorbierenden Polymeren wie Stärke-Polyacrylat-Pfropfcopolymere, Polyacrylate, Poly(meth)acrylsäuresalzen, Maleinsäureanhydridcopolymeren.

5

Aus EP-A-055 848 ist eine wasserabsorbierende Kautschukmischung bekannt aus einem 1,3-Dienkautschuk und einem darin dispergierten Harz mit hoher Wasseraufnahme, z.B. Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, vernetzten Alkalisalzen von Polyacrylsäure.

10

In EP-A-410 669 ist eine wasserquellbare Dichtungszusammensetzung beschrieben aus einer vulkanisierten Gummimasse, einem stark wasseraufnehmenden Harz, wie auf Poly(acrylsäure) basierenden Harzen, Maleinsäureanhydridcopolymeren, basischem wasserabsorbierenden anorganischen Material, Weichmacher, Vulkanisationsmittel und üblichen Hilfsstoffen.

Aus DE-A-196 19 709 ist ein Dichtungsmaterial bekannt, das auf einem Metallblech einen Überzug aus einem superabsorbierenden Polymer, Fasern und Kautschuk aufweist.

20

Die bekannten Dichtungsmaterialien haben jedoch Nachteile, insbesondere bei Verwendung in Verbunddichtungen. Anorganische Zuschlagstoffe führen bei der Herstellung und Verarbeitung der Dichtungen zu starker Maschinennabnutzung. Beim Austrocknen geht häufig die erforderliche Dehnfähigkeit und Elastizität verloren. Die meisten Dichtungsmaterialien besitzen eine relativ hohe spezifische Dichte ($>1 \text{ g/cm}^3$) und die Elastizität ist eingeschränkt. Ferner enthalten sie häufig toxische Bestandteile.

Aufgabe der Erfindung

30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein mit Wasser quellbares Dichtungsmaterial für vorgeformte Dichtungen zur Verfügung zu stellen, das vornehmlich aus untoxischen Rohstoffen hergestellt wird und sich gut

zu vorgeformten Dichtungen, auch zu Verbunddichtungen verarbeiten läßt. Ferner sollen bei der Herstellung der Dichtungen Maschinenprobleme, wie Abrasion, vermieden werden. Das Quellvermögen soll an die spezifischen Erfordernisse im Hoch-, Tief- und Ingenieurbau anpaßbar sein.

5

Beschreibung der Erfindung

Die Aufgabe wird gelöst durch wasserquellende Dichtungszusammensetzungen für vorgeformte Dichtungen mit einer Matrix aus Kautschuk/Elastomerkomponente und darin eingelagertem teilchenförmigen wasseraufnehmenden

- 10 Material, dadurch gekennzeichnet, daß das wasseraufnehmende Material eine Kombination von (A) (Polysaccharid(en), ausgewählt aus, Cellulose, Stärke, Stärkederivaten ausgenommen gepropfter Stärke, Amylose, Amylopektin, Dextrane, Pektine, Inulin, Chitin, Xanthan, Alginsäure, Alginaten, Caragenaan, Pustulan, Callose, Laminarin, Guluronsäure, Pullulan,
- 15 Lichenin oder Mischungen derselben mit (B) für Wasser hochsaugaktivem synthetischen Polymer, ausgewählt aus Polymeren auf (Meth)acrylatbasis, Poly(meth)acrylsäure und deren Salzen, Polyacrylamid, Polyalkoholen oder Copolymeren der genannten synthetischen Polymeren ist.

Es können auch Mischungen von für Wasser hochsaugaktiven synthetischen
20 Polymeren verwendet werden.

Die bei Einwirkung von Wasser quellenden Dichtungszusammensetzungen enthalten, bezogen auf 100 Gew.Tl. Kautschuk/Elastomerkomponente, 6,67 Gew.Tl. bis 600 Gew.Tl. Polysaccharid(e) und 2,67 Gew.Tl. bis 100

- 25 Gew.Tl. für Wasser hochsaugaktiven synthetischen Polymer(e).

Bei einer Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäß Dichtungszusammensetzungen zusätzlich ein Treibmittel, so daß sie durch Erwärmen auf 100°C oder höher aufschäumbar sind.

30

Nach dem Vulkanisieren oder Vernetzen von Kautschuk und/oder dem Elastomer als Kautschuk/Elastomerkomponente weisen die erfindungsgemäß Dicht-

tungszusammensetzungen bei Einwirkung von Wasser für 3 bis 7 Tage eine Volumenzunahme von 5-600 Vol.% auf.

Besonders bevorzugt ist es, durch entsprechende Wahl von Typ und Anteil
5 an Polysaccharid und hochsaugfähigen synthetischen Polymeren, des Poren-
gehaltes, der Vernetzung, der Härte von Kautschuk und/oder Elastomeren
das Quellvermögen einzustellen, insbesondere geringer quellende vorge-
formte Dichtungen mit Volumenzunahme von 5-30 Vol.% besonders bevorzugt
mit Volumenzunahme von 10-20 Vol.%, auszubilden und/oder stark quellende
10 vorgeformte Dichtungen mit Volumenzunahme von über 50 Vol.% bis 500
Vol.% auszubilden.

Die vorgeformten Dichtungen/Verbunddichtungen können als Bänder, Rund-
schnüre, endlose Profile mit unterschiedlichsten Querschnitten ausgebil-
15 det werden.

Die erfindungsgemäßen Dichtungen/Verbunddichtungen können zum Abdichten
von Bauwerken im Hoch-, Tief- oder Tunnelbau, im industriellen Bauwesen,
aber auch bei weiteren Anwendungsfällen, die wasserquellende Dichtungen
20 erfordern, verwendet werden.

Die Lösung der Aufgabe schließt auch ein Verfahren zum Herstellen von
vorgeformten, unter Einwirkung von Wasser quellenden Dichtungen aus den
erfindungsgemäßen Dichtungszusammensetzungen mit einer Matrix aus Kau-
25 tschuk/Elastomerkomponente und darin eingelagertem teilchenförmigen was-
seraufnehmenden Material ein, durch Mischen der Bestandteile auf einem
Mischwalzwerk, in einem Innenmischer oder Extruder und anschließendes
Ausformen und gegebenenfalls Aufschäumen und Vernetzen der Kau-
tschuk/Elastomerkomponente, so daß die Volumenzunahme bei Einwirkung von
30 Wasser für 3-7 Tage 5-600 Vol.% beträgt.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Die erfindungsgemäße Dichtungszusammensetzung enthält in der Regel noch ein oder mehrere übliche Zusätze, wie beispielsweise Gleitmittel, Alterungsschutzmittel, Farbstoffe, Füllstoffe, Treibmittel, Weichmacher, 5 Vernetzungsmittel für Kautschuk, Vernetzungsbeschleuniger, Aktivatoren, Verzögerer, Vernetzungsmittel für Elastomere.

Als Füllstoffe können insbesondere verwendet werden gefällte und/oder pyogene Kieselsäure, Silicate, Sand, Mineralmehl wie Quarz, Talkum, 10 Glimmer, Kreide, Kaolin, Leichtspat, Kalk, Dolomit, Basalt, Kieselgur, Baryt, Feldspat, Ruße, polymere Hohlkugelpigmente, Holzmehl, Gummimehlstaub.

Als Weichmacher können Mineralöl paraffinischer, naphthenischer oder 15 aromatischer Natur, Esterweichmacher wie Diocetylphthalat, auf Adipaten, Sebacaten basierende Esterweichmacher, Phosphorsäureester, Stearinsäure, Palmitinsäure, Rizinusöl, Baumwollsaatöl, Rapsöl, aber auch polymere Weichmacher wie beispielsweise niedermolekulare Kautschuke.

20 Geeignete Vernetzungsmittel oder Vulkanisationsmittel für Kautschuk und Vernetzungsmittel für Elastomere sind die dafür üblichen, z.B. Schwefel, Schwefelverbindungen, Peroxide und dergleichen.

Grundsätzlich ist es auch möglich, die Vernetzung durch Elektronenstrahlen, vorzunehmen.

Es werden für die Vernetzung oder Vulkanisation die in der Praxis üblichen Arbeitsweisen verwendet.

Die Kautschuk/Elastomerkomponente, die in der fertigen Dichtungszusammensetzung bevorzugt in vulkanisierter bzw. vernetzter Form vorliegt, wird ausgewählt aus Naturkautschuk (NR), cis-1,4-Polyisoprenkautschuk (IR), Polybutadien (BR), statistisch copolymerisierte Styrol-

Dienkautschuke (SBR oder SIR), Acrylatkautschuk, Acrylnitril-Dienkautschuke (NBR oder NIR), Polychloropren (CR), Ethylen-Propylenkautschuk (EPR), Isobutylen-Isoprenkautschuke (IIR), Ethylen-Propylen-Dienkautschuk (EPDM), Epichlorhydrinkautschuk, Siliconkautschuk, Polysulfidkautschuk, Polyurethanen, thermoplastischen Elastomeren.

Es können auch Mischungen von Kautschuk und/oder synthetischen Elastomeren verwendet werden.

Die Kautschuk/Elastomerkomponente gibt dem Dichtungsmaterial vor allem die guten mechanischen Eigenschaften, wie hohe Elastizität und Dehnbarkeit.

Die, wie bereits beschrieben, ausgewählten sehr hydrophilen Polysaccharide nehmen bei Wasserkontakt Wasser auf und sorgen für Wassertransport in die Dichtungszusammensetzung und wirken auch quellend.

Nicht in Wasser lösliche, jedoch wasserquellende Cellulose, insbesondere mikrokristalline oder amorphe Cellulose zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Dichtungszusammensetzungen haben üblicherweise mittlere Teilchengrößen zwischen 30 µm und 200 µm, im Falle von aufgranulierten Typen liegt die mittlere Teilchengröße zwischen 350 µm und 800 µm.

Die feinteilige Cellulose weist vorzugsweise Schüttgewichte von 40 g/l bis 300 g/l, ganz besonders bevorzugt von 65 g/l bis 170 g/l auf. Werden bereits aufgranulierte Typen verwendet, liegt deren Schüttgewicht höher und kann von 350 g/l bis 550 g/l betragen.

Stärke/Stärkederivate können verschiedener Herkunft sein, beispielsweise Stärke von Reis, Mais, Weizen, Kartoffeln und Leguminosen. Es können auch die entsprechenden Mehle mit cellulosischen Pflanzenbestandteilen verwendet werden. Bevorzugt sind kaltquellende Stärken.

Polygalaktomanane, wie beispielsweise Guar oder Johannisbrotkernmehl, weisen diese Eigenschaft bereits im nativen Zustand auf und können direkt oder nach geringfügiger Modifizierung eingesetzt werden.

Von Natur aus nicht kaltwasserquellende Stärken werden bevorzugt in Form ihrer Derivate verwendet. Chemisch derivatisierte Stärken enthalten vorzugsweise Substituenten, die durch Ester- oder Ethergruppen in ausreichender Zahl an die Polysaccharidketten angeknüpft sind, um die Kaltwasserquellbarkeit zu vermitteln.

Stärken, die mit ionischen Substituenten, wie Phosphatgruppen, modifiziert sind, haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen und sind deshalb bevorzugt. Des weiteren können kaltwasserquellende Stärken vom Typ der abgebauten Stärken verwendet werden, beispielsweise Säure-, Enzym- und oxidativ abgebaute Stärken bzw. dextrinierte Stärken. Oftmals ist es für das Quellvermögen von Vorteil, wenn die Stärkederivate durch eine Kombination von Abbau und chemischer Substitution modifiziert werden.

Zur Verbesserung des Quellverhaltens hat sich auch die Verwendung von leicht anvernetzten Stärken bewährt. Auch alkalisch behandelte Stärken können wegen ihrer Kaltwasserlöslichkeit verwendet werden.

Eine weitere Gruppe der erfindungsgemäß einsetzbaren kaltwasserquellbaren Stärken sind die nativen Stärken, die durch eine physikalische Behandlung die Kaltquellbarkeit erlangt haben. Dazu zählen beispielsweise Extruderstärken und Walzentrocknerstärken.

Zur Verstärkung der Wasseraufnahme und besonders der damit einhergehenden Volumenzunahme wird in den Dichtungszusammensetzungen ein synthetisches Polymer in Form von stark quellendem Granulat oder Pulver mitverwendet. Als besonders geeignet haben sich lineare Polymere von (Meth)acrylsäure, Copolymere von (Meth)acrylsäure oder Salze derselben mit gewichtsmittleren Molekulargewichten von 5.000 bis 70.000 und quervernetzte Polymere von (Meth)acrylsäure, Copolymere von (Meth)acrylsäure oder Salze derselben mit gewichtsmittleren Molekulargewichten von 1.000.000 bis 5.000.000 erwiesen. Bei den Copolymeren handelt es sich

vorzugsweise um Copolymeren von (Meth)acrylsäure und Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid, die beispielsweise 40 bis 90 Gew.% (Meth)acrylsäure und 60 bis 10 Gew.% Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid, deren relative Molmasse, bezogen auf freie Säuren, zwischen 3.000 und 100.000, vorzugsweise 3.000 bis 70.000 und ganz besonders bevorzugt 5.000 bis 50.000 beträgt.

Als gut geeignet haben sich auch ter- und quattropolymer Polycarboxylate erwiesen, hergestellt aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure und Vinylalkohol oder Vinylalkoholderivaten, oder solche aus (Meth)acrylsäure, 10 ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren und Zuckerderivaten, oder solche aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Vinylalkoholderivaten und sulfonsäuregruppenhaltigen Monomeren.

Insbesondere bevorzugt sind auch ter- und quattropolymer Polycarboxylate, hergestellt aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure und Vinylalkohol oder 15 Vinylalkoholderivaten (wie sie in DE-A-43 00 772 beschrieben sind) oder solche aus (Meth)acrylsäure, 2-Alkylallylsulfonsäure und Zuckerderivaten (wie in DE-A-42 21 381 beschrieben) oder solche aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Vinylalkoholderivaten und Monomeren mit Sulfonsäuregruppen (beschrieben in DE-A-19 516 957).

20

Diese synthetischen Polymeren oder "Superabsorber" können als vernetzte Polymere ein Vielfaches ihres Eigengewichtes an Wasser unter Bildung von Hydrogelen aufnehmen und binden und so auch bei kleineren Beimengungen zu einer starken Volumenzunahme der Abdichtmaterialien infolge Wasserquellung führen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Superabsorber können beispielsweise bis zu 600 g Wasser pro Gramm Superabsorber binden, teilweise sogar bis zu 900 g Wasser/g Superabsorber.

Besonders bevorzugt sind Superabsorber, die innerhalb von 50 Sekunden 75 30 g bis 200 g Wasser pro Gramm Superabsorber aufnehmen können.

Vorzugsweise weisen die für Wasser hochsaugaktiven Polymeren eine mittlere Korngröße im Bereich von 5 µm bis 800 µm auf.

Bevorzugt sind jedoch Produkte mit einer mittleren Teilchengröße unter 400 µm. Je nach Anforderungen können aber auch Produkte mit einer mittleren Teilchengröße von 400-800 µm verwendet werden.

- 5 Es ist bevorzugt, möglichst feine Superabsorberpartikel einzusetzen. So platzen oder quellen Superabsorberpartikel mit einer mittleren Teilchengröße von 70 bis 150 µm nicht mehr aus der Elastomermatrix heraus, während größere Partikel von 100 bis 800 µm beim erstmaligen Quellen zum Teil herausplatzen können und bei erneutem Quellen die Quellung heruntersetzen. Bei Verwendung von grobkörnigeren Superabsorbern (100-800 µm) betragen die mit Wasser auswaschbaren Bestandteile ca. 3,5 Gew.%, während bei Verwendung von feinteiligeren Superabsorbern der auswaschbare Anteil nur 2-3 Gew.% beträgt.
- 10
- 15 Als besonders geeignet haben sich Superabsorber erwiesen, deren mittlere Korngrößenverteilung die folgende ist.

Korngröße in µm	Durchschnitt in %	Durchschnitt in %	Durchschnitt in %
	Korngrößenverteilung in % Muster 1	Korngrößenverteilung in % Muster 2	Korngrößenverteilung in % Muster 3
>800	1,3	0	0
800-560	30,9	0	0
560-400	30,8	0	0
400-250	19,7	0	0
250-200	8,0	2,2	0
200-160	3,1	9,6	0
160-100	4,0	44,6	59,1
100-50	0,2	29,3	37,7
<50	0	10,5	2,3

Muster 1:Favor SAB 954. Muster 2:Favor CA 100 Feinstkorn. Muster 3: Cabloc C96

Die Korngrößenverteilung wurde wie folgend ermittelt:

Es wurde von jedem Quellmedium 10,00 g auf der Analysenwaage abgewogen und auf den Siebturm gegeben. Siebgröße: 800; 560; 400; 250; 200; 160; 100 und 50 μm . Nun wurde für ca. 5 Min. bei mittlerer Stärke geschüttet. Danach wurde das Produkt, durch gutes Ausklopfen der einzelnen Siebe, wieder auf der Analysenwaage zurückgewogen. Es wurde bei jedem Produkt eine Dreifach-Bestimmung durchgeführt.

Die Mengen an Polysaccharid(en) A und synthetischem Polymer (B), bezogen 10 auf 100 Gew.Tl. Kautschuk/Elastomerkomponente, liegen im Bereich von 6,67 Gew.Tl. bis 600 Gew.Tl. Polysaccharid(e) und 2,67 Gew.Tl. bis 100 Gew.Tl. synthetisches Polymer (B).

Bevorzugt sind 12,5 Gew.Tl. bis 553,33 Gew.Tl., ganz besonders bevorzugt 33,33 Gew.Tl. bis 100 Gew.Tl.. Polysaccharid(e) pro 100 Gew.Tl. Kautschuk/Elastomerkomponente in den erfindungsgemäßen Dichtungszusammensetzungen enthalten.

Bei dem für Wasser hochsaugaktiven Polymer betragen die bevorzugten Mengen 12,5 Gew.Tl. bis 37,5 Gew.Tl. pro 100 Gew.Tl. Kautschuk-/ 20 Elastomerkomponente.

Die Kautschuk/Elastomerkomponente wird ausgewählt aus Naturkautschuk (NR), cis-1,4-Polyisoprenkautschuk (IR), Polybutadien (BR), statistisch copolymerisierte Styrol-Dienkautschuke (SBR oder SIR), Acrylatkautschuk, 25 Acrylnitril-Dienkautschuke (NBR oder NIR), Polychloropren (CR), Ethylen-Propylenkautschuk (EPR), Isobutyl-Isoprenkautschuke (IIR), Ethylen-Propylen-Dienkautschuk (EPDM), Epichlorhydrinkautschuk, Siliconkautschuk, Polysulfidkautschuk, Polyurethanen, thermoplastische Elastomere. Die üblichen Hilfsstoffe können in der erfindungsgemäßen Dichtungszusammensetzung, bezogen auf 100 Gew.Tl. Kautschuk/Elastomerkomponente, in 30 folgenden Mengen vorhanden sein:

Füllstoffe	533-0	Gew.Teile
Gleitmittel	114,3-0	Gew.Teile
Alterungsschutzmittel	15,4-0	Gew.Teile
Farbstoffe	15,4-0	Gew.Teile
Aktivatoren/Beschleuniger	15,4-0	Gew.Teile
Vernetzungsmittel	15,4-0	Gew.Teile
Treibmittel	66,7-0	Gew.Teile
Weichmacher	114,3-0	Gew.Teile

Bei Verwendung des erfindungsgemäßen mit Wasser quellbaren Dichtungsmaterials in an sich bekannten Abdichtungssystemen paßt sich die Abdichtung der eingebrachten Grundform, besonders den Fugenformen, aufgrund 5 des hohen Quellvermögens sehr schnell an. Der Durchtritt von Wasser wird dadurch sicher, meist schon in einem früheren Stadium des Schadens, verhindert. Wird das Dichtungsmaterial als Fugenprofil eingesetzt, paßt sich dieses Profil Volumenänderungen, beispielsweise des Baukörpers, durch Quellung bei Wasserkontakt an. Entstehende Setzrisse im Bereich 10 des Fugenprofils heilen durch die schnelle, starke und kontrollierte Quellung selbstständig.

Die erfindungsgemäßen Dichtungsmaterialien weisen gegenüber bekannten Dichtungsmaterialien aus Bentonit und Kautschuk eine deutlich verbesserte 15 Verarbeitbarkeit auf, da hier keine Abrasionsprobleme auftreten. Ferner werden aus dem erfindungsgemäßen Dichtungsmaterial fast keine Stoffe mehr mit Wasser herauseluiert: Die herauseluierten Bestandteile liegen bei maximal 2%, bezogen auf die ursprüngliche Bandmasse. Ferner wird das erfindungsgemäße Dichtungsmaterial gegenüber Dichtungsmaterialien aus 20 Acrylaten/Methacrylaten oder Isocyanaten aus untoxischen Hauptbestandteilen hergestellt. Durch die geringere Dichte der aufgeschäumten erfindungsgemäßen Dichtungsmaterialien ist der Rohstoffeinsatz erheblich reduziert und eine erhebliche Verbilligung des Abdichtmaterials erreicht.

Gegenüber wasserquellbaren Acrylat-Abdichtmaterialien, die beim Ein-trocknen infolge des Verlustes an Weichmacherwirkung verhärten, verhär-tet das erfindungsgemäße Dichtungsmaterial beim Trocknen nicht wesent-lich.

5

Besonders vorteilhaft ist es, die erfindungsgemäße Zusammensetzung unter Verringerung der spezifischen Dichte aufzuschäumen. Dies kann durch die für das Aufschäumen von Kautschuk und Elastomeren an sich bekannten Maß-nahmen erfolgen. Als Treibmittel kommen in Betracht Wasser, Ammoniumbi-

10 carbonat, Natriumbicarbonat oder organische Treibmittel, wie beispiels-weise Sulfohydrazide (1,3-Benzoldisulfohydrazid) oder Azodicarbonamide (Azobisformamid), 5-Morpholyl-1,2,3,4-thiatriazol.

Es können sowohl offenporige Schäume als auch solche mit geschlossen Po-15 ren hergestellt werden.

Durch das Aufschäumen wird die Wasserquellbarkeit weiter verbessert.

In aufgeschäumtem Zustand kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung eine spezifische Dichte im Bereich von 0,01 g/cm³ bis 1,5 g/cm³ aufweisen. Bei

20 Mitverwendung von Füllstoffen, insbesondere bei hohen Gehalten, liegt die spezifische Dichte in der Regel höher als bei geringerem Füllstoff-gehalt.

Die Volumenquellung bei Einwirkung von Wasser auf vorgeformte Dichtungen

25 als Prüfkörper wird wie folgend ausgeführt.

Ein Prüfkörper mit z.B. einer Länge von 5 cm wird in 500 ml Wasser pH 7 und 10° dt. Härte in einem 600 ml-Becherglas so gelegt, daß es vollstän-dig mit Wasser bedeckt ist und bei 23°C quellen gelassen. Dann wird der Prüfkörper in bestimmten Zeitabständen dem Quellwasser entnommen, anhaf-

30 tendes Wasser mit einem Filterpapier entfernt und innerhalb 1 Minute in einem teilweise mit Wasser aufgefüllten Meßzylinder die Volumenzunahme beim Eintauchen des Quellbandes gemessen (z.B. wird ein Prüfkörper mit

10 ccm Volumen ($5 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$) in einen 100 ml Meßzylinder, in welchen 50 ml Wasser gefüllt wurden, eingetaucht). Anschließend wird der Prüfkörper erneut zur weiteren Quellung in das Wasser $10^\circ \text{ dt. Härte}$ gelegt.

5 Volumenquellung ist dann die relative prozentuale Volumenzunahme nach

$$\frac{\text{Volumen nach Quellung} - \text{Volumen vor Quellung}}{\text{Volumen vor Quellung}} \times 100 \text{ in \%}$$

10

Das Volumen vor der Quellung kann bei eindeutiger Geometrie berechnet werden oder aber ebenfalls durch die Volumenzunahme bei Eintauchen in Wasser bestimmt werden, wobei der Eintauchvorgang und das Ablesen innerhalb 20 Sekunden beendet sind.

15

Vorgeformte Dichtungen aus den erfundungsgemäßen Dichtungszusammensetzungen weisen bei Einwirkung von Wasser für 3 bis 7 Tage eine Volumenzunahme von 5-600 Vol.% auf.

20 Als geringer quellbare Dichtungen werden für die Erfindung solche angesehen, die bei Einwirkung von Wasser für 3-7 Tage eine Volumenzunahme von 5-30 Vol.%, vorzugsweise 10-20 Vol.%, aufweisen.

25 Als stärker quellbare Dichtungen gelten solche mit einer Volumenzunahme bei Einwirkung von Wasser für 3-7 Tage von über 50 Vol.% bis 500 Vol.%.

Um den Quellungsbeginn bei Wassereinwirkung auf vorgeformte Dichtungen zu verzögern, kann ein Überzugsfilm, der gegenüber Wasser mit im wesentlichen neutralem pH-Wert relativ beständig und/oder wasserundurchlässig ist, auf mindestens einem Teil der Oberfläche der vorgeformten Dichtung 30 aufgebracht sein.

Als im wesentlichen neutraler pH-Wert, bei dem der Überzugsfilm wasserbeständig/wasserundurchlässig ist, wird für die Erfindung der Bereich von pH 5 bis 9 angesehen und nicht nur der pH von 7. Bei Kontakt mit Wasser im alkalischen Bereich, d.h. mit pH über 9 ist der Überzugsfilm 5 wasserdurchlässig.

Die relative Beständigkeit gegenüber Wasser bzw. Wasserundurchlässigkeit kann durch die Dicke der Überzugsschicht eingestellt werden. Die Schicht ist in der Regel 5 µm bis 500 µm dick, vorzugsweise 20 µm bis 300 µm.

10

Der Überzugsfilm weist eine Matrix aus einem weitgehend wasserunlöslichen filmbildenden Polymer auf, in die teilchenförmiges alkalilösliches Material eingebettet ist. Besonders bevorzugt ist es, die Matrix aus den gleichen Kautschuk/Elastomer-komponenten auszubilden, wie die erfundensgemäßen Dichtungszusammensetzungen. Als alkalilösliches Material kommen in Betracht schwach saure Polymere, wie Copolymeren von niederen Olefinen oder Styrol mit Maleinsäureanhydrid, Poly(acrylsäure) oder Poly(methacrylsäure), Poly(acrylsäureester) oder Poly(methacrylsäureester) oder alkalilösliche anorganische Stoffe, wie Aluminiumphosphat, basische Zinkcarbonate, Metallpulver von amphoteren Metallen, wie Aluminium. 15 20

Der Überzugsfilm kann auf verschiedene Weise aufgebracht werden. Beispielsweise durch Beschichten mit einer Lösung oder Dispersion der Bestandteile der Oberfläche der vorgeformten Dichtung.

25

Bei einer Ausführungsform der Erfindung werden vorgeformte Dichtungen als Verbunddichtungen mit mindestens zwei oder mehreren Teilen mit unterschiedlichem Wasserquellvermögen ausgebildet.

Je nach Form der vorgeformten Dichtung als Band, Rundschnur, endlosem 30 Profil können die Teile als mehrere parallele Schichten oder als mehr oder weniger ein Teil umhüllende Schicht ausgebildet sein. Im Falle von

Profilen können ein oder mehrere in die Profiloberfläche eingebettete Teile ein anderes Quellvermögen aufweisen als der Hauptteil des Profils.

In der Regel werden bei dieser Ausführungsform von Verbunddichtungen
5 Teile mit geringerem Quellvermögen mit Teilen mit stärkerem Quellvermögen kombiniert.

Um die Quellung bei Wassereinwirkung zeitlich zu verzögern, ist es beispielweise auch möglich, einen Kern der Verbunddichtung aus einer stärker quellbaren Dichtungszusammensetzung auszubilden und diesen zumindest teilweise oder vollständig mit einer Schicht aus einer geringer quellbaren Dichtungszusammensetzung zu umhüllen.
10

Wird eine weniger stark quellende Schicht auf der Außenseite einer vorgeformten Dichtung angebracht, so ist die Geschwindigkeit der Quellung zu Beginn klein und steigt dann erst allmählich an. Dies ist in der Praxis erwünscht, damit nicht die vorgeformte Dichtung beim Einbau durch z.B. Regenkontakt bereits stark aufquillt, also einen Teil seines Quellvermögens verliert, und dann das bereits vorgequollene Dichtungsmaterial
20 bei Wasserkontakt ein nur noch stark reduziertes Quellvermögen aufweist oder an der eingebauten Stelle eintrocknet und damit schrumpft und dann zunächst die Dichtwirkung verloren ist.

Es ist aber auch möglich ein Verbunddichtungsprofil mit einem Kernstrang auszubilden, der ein geringeres Quellvermögen aufweist als ein diesen
25 zumindest teilweise umfassender Außenstrang aus einer Dichtungszusammensetzung mit starkem Quellvermögen.

Das Quellvermögen der Dichtungszusammensetzungen kann durch Variation der für die Quellung verantwortlichen, obigen Parameter eingestellt werden:
30 Anteil an ausgewählten Polysaccharid(en), Anteil an synthetischen Polymeren, Grad des Aufschäumens bzw. der Dichte und Porosität des Materials, des Vernetzungsgrades sowie der Härte.

Beispiele für die Einstellung des Quellvermögens sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben:

Material	Kautschuk mischung aus Beisp.1	Super- absor- ber Cabloc C 96	Stärke	Dichte g/ccm der vorge- formten Dichtung	Quellgrad (Volumen) %
weniger stark quellend	50	10	35	> 1, nicht geschäumt	< 10 (5)*
weniger stark quellend	35	2,5	62,5	0,66	< 25(20)*
weniger stark quellend	50	5	45	0,54	< 30(25)*
stärker quellend	50	15	35	0,52	>100(120)*
stärker quellend (400)	35	15	50	0,57	> 300(400)*

Quellgrad: Werte nach 3-7 Tagen erreicht; Volumenquellung in Wasser pH 7 und 10° dt. Härte bei 23°C. Prüfkörper 5 cm x 2 cm x 2 cm. *) Quellgrad nach 5 Tagen.

Eine ganz bevorzugte Dichtungszusammensetzung ist eine Mischung aus Naturkautschuk, Stärke und Superabsorber, sie wird durch Erwärmen mittels des im Material befindlichen Wassers oder durch ein zugesetztes Treibmittel aufgeschäumt und anschließend ausvulkanisiert. Das geschäumte Elastomer, ein moosgummiartiges Material, hat infolge der geringeren Dichte Vorteile bei den Anwendern, da größere Mengen auf dem Bau jetzt leichter zu handhaben und zu verlegen sind. Besonders vorteilhaft ist aber, daß bei dem aufgeschäumten Material die Quellung bei ansonsten gleicher Materialzusammensetzung um ein Vielfaches höher und schneller ist.

Die erfindungsgemäße Dichtungszusammensetzung ist in allen nur denkbaren Formen, besonders in Form von Bändern, Folien, Umhüllungen oder Profilen beliebiger Geometrie herstellbar. Je nach Anwendungszweck können beispielsweise Bänder zur Fugenabdichtung oder Folien zur Außenabdichtung
5 von Gebäuden hergestellt werden.

Für vorgeformte Dichtungen kann die Formgebung mittels Walzenkalander oder Extruder mit Breitschlitzdüse oder Runddüse oder Profildüse mit anschließender Kalibrierung oder Spritzgießen oder Formpressen erfolgen.

10

Wenn die Dichtungszusammensetzung ein Treibmittel enthält, kann sie bei der Formgebung durch Erwärmen auf 100°C oder höher aufgeschäumt und Kautschuk und/oder Elastomer vulkanisiert oder vernetzt werden, so daß die spezifische Dichte im Bereich von 0,01 g/cm³ bis 1,5 g/cm³ liegt.

15

Im Falle von vorgeformten Verbunddichtungen mit mindestens zwei oder mehreren Teilen mit unterschiedlichem Wasserquellvermögen werden die Dichtungszusammensetzungen mit unterschiedlichem Wasserquellvermögen gemeinsam oder nacheinander ausgeformt, gemeinsam beispielsweise durch Co-
20 Extrudieren. Es können aber auch andere zum gemeinsamen Ausformen geeignete Formgebungsverfahren eingesetzt werden.

Bei einer Ausführungsform von vorgeformten Verbunddichtungen unterscheidet sich das Wasserquellvermögen der Dichtungszusammensetzung dadurch,
25 daß Dichtungszusammensetzungen mit Volumenzunahme von 5-30 Vol.% und mit Volumenzunahme von 50-500 Vol.% bei Einwirkung von Wasser für 3-7 Tage verwendet werden.

30

AusführungsbeispieleBeispiel 1:

a) Mischungsherstellung

Auf einem Laborwalzwerk, Hersteller: Schwabenthan, Berlin, wurde die
5 Kautschukmischung für das Dichtungsmaterial hergestellt, wobei das Ver-
hältnis der Drehzahlen von hinterer zu vorderer Walze (Friction) ca. 1.2
betrug. Die vordere Walze drehte mit ca. 12 U/Min.; Walzentemperatur: 60
°C, Mastifikationszeit: 5 - 30 Min.

10 100 Teile Naturkautschuk (SMR, Uniroyal Aachen) wurde bei einer Walzen-
breite von ca. 3 mm auf die Walze gegeben. Der Walzenspalt wurde so lan-
ge verengt, bis ein zusammenhängendes Fell um die vordere Walze läuft.
Zum beschleunigten Mastifizieren wurde der Kautschuk wiederholt mit ei-
nem Messer eingeschnitten. Die Mastifikation baute den Kautschuk ab und
15 brachte damit die notwendige Konsistenz.

Nach der Mastifikation wurden 1.5 Teile Zinkoxid (aktiv), 2.5 Teile
Schwefel (90 % kristallin), 0,1 Teile Dibenzothiozyldisulfid (Vulkazit
DM, Bayer AG, Leverkusen), 1,2 Teile Zink-Diethyldithiocarbamat (Vulka-
20 zit LDA, Bayer AG, Leverkusen), 0,4 Teile Tetramethylthiuramdisulfid
(Vulkazit Thiuram, Bayer AG, Leverkusen), 1 Teil Stearinsäure und 5 Tei-
le Porofor TSH (Schaumbildner, Bayer AG, Leverkusen) eingemischt.

Anschließend werden zu 50 Teilen dieser Kautschukmischung 35 Teile Kar-
25 toffelstärke (Fa. Müllers Mühle) und 15 Teile Superabsorber (Cabiloc C96,
Fa. Stockhausen, Krefeld), die vorher vermischt wurden, in Portionen
eingemischt, wobei jeweils abgewartet wurde, bis die jeweilige Kartof-
felstärke-Superabsorber-Menge vom Kautschuk aufgenommen war. Das Fell
wird bei einem Walzenspalt von 3 mm abgezogen.

30 b) Schäumen, Formen Vernetzen

Ca. 120 g der so gewonnenen Felle werden ca. 1 - 1.5 cm breite Streifen
geschnitten. Diese werden aufeinandergedrückt und in eine ca. 50 cm lan-

ge Schiene mit einem Innenquerschnitt von 2 cm X 2 cm eingelegt. Die Form wird verschlossen und für 30 Min. bei 100 °C in den Ofen gelegt. Danach wird der Ofen auf 160°C (Dauer ca. 20 Min.) aufgeheizt. Nach erreichen der Temperatur wird die Form aus dem Ofen genommen, kurz ausgekühlt und das Band aus der Form entnommen. Die so gewonnenen Abdichtbänder weisen eine Rohdichte von 0,5 bis 0,7 g/cm³ auf..

Beispiel 2

Die nach Beispiel 1a) gewonnenen Felle werden in einen Extruder Fa. Brabender, Duisburg) eingeführt, wobei sämtliche Heizzonen und die Düse auf 80°C eingestellt sind. Die Düse hatte einen Durchmesser von 3 mm, der Zylinder von 2,1 cm. Die Schnecke wurde mit 50 U/min gedreht. Das wurstförmige Extrudat wurde im Ofen für 30 Min. bei 100°C geschäumt und anschließend bei 160°C vulkanisiert.

15

Beispiel 3

Analog Beispiel 1 wurden unter teilweiser Substitution oder Erhöhung des Stärkeanteils Dichtungszusammensetzungen mit unterschiedlichen Anteilen an Superabsorber (5 bis 20 Teile) hergestellt.

20

Bei der Untersuchung des Quellverhaltens wurde festgestellt, daß ein Dichtungsmaterial mit 15 und 20 % Superabsorber nach 3 Tagen ein Quellvermögen von 50 Vol.% aufwies, während eine Dichtungszusammensetzung mit 10 Teilen Superabsorber nur 20 Vol.% quoll und eine Dichtungszusammensetzung mit 5 Teilen Superabsorber nur 10 Vol.% quoll.

25 Somit ist festzuhalten, daß die Menge an Superabsorber einen außerordentlich großen Einfluß auf die Quellfähigkeit der Dichtungszusammensetzung aufweist.

30 Vergleichsbeispiel 1

Analog Beispiel 1 wurde eine Dichtungszusammensetzung ohne Stärke mit 15 Teilen Superabsorber hergestellt.

Bei der Untersuchung des Quellverhaltens konnte festgestellt werden, daß das Dichtungsmaterial ohne Stärke nach 3 Tagen ein Quellvermögen von ca. 1 Vol.% aufweist, während das Dichtungsmaterial von Beispiel 1 mit 15 Teilen Superabsorber und 35 Teilen Kartoffelstärke nach 3 Tagen ein
5 Quellvermögen von 50 Vol.% aufwies.

Somit ist festzuhalten, daß die Kombination von Polysaccharid mit für Wasser hochsaugaktivem synthetischem Polymer wesentlich ist für die Quellfähigkeit der Dichtungen.

10

Beispiel 4

Analog Beispiel 1 wurden Walzenfelle, jetzt 100 Teile Naturkautschuk, 5 Teile Zinkoxid (aktiv), 1 Teil Antioxidant WSL, 1 Teil Stearinsäure, 3 Teile Schwefel (90 % kristallin), 1,5 Teile Vulkazit D (Bayer AG, Le-
15 verkusen) auf dem Walzwerk bei 40°C hergestellt. Zu 50 Teilen dieser Kautschukmischung wurden dann auf dem Walzwerk 40 Teile Kartoffelstärke, 5 Teile Superabsorber FAVOR SAB und 5 Teile Natriumhydrogencarbonat eingeschüttet.

Diese Walzenfelle zeigen ungeschäumt und unvulkanisiert auch nach 11 Ta-
20 gen nur eine Massenquellung von 20 %. Die Rohdichte lag bei ca. 1,04 g/cm³. Die aufgeschäumten Proben mit Rohdichten von ca. 0,5 bis 0,6 g/cm³ zeigen dagegen nach 7 Tagen bereits eine Massenquellung von 500 %.

Somit ist festzuhalten, daß das Aufschäumen bzw. die Rohdichte des Ab-
25 dichtmaterials einen entscheidenden Einfluß auf die Quellfähigkeit der Zusammensetzungen hat.

Beispiel 5

Wird das geschäumte Material aus Beispiel 4 ausvulkanisiert bei 160°C,
30 so liegt die Massenquellung nach 7 Tagen bei 300 %.

Somit ist festzuhalten, daß die Vulkanisation oder Vernetzung der Kautschuk/Elastomerkomponente einen wichtigen Einfluß auf die Quellfähigkeit des Materials hat.

5 Beispiel 6

Analog Beispiel 4 wurde eine Dichtungszusammensetzung hergestellt, jetzt allerdings mit einem feinteiligeren Superabsorber Typ: FAVOR CA100 Feinstkorn, Fa. Stockhausen, Krefeld.

10 Bei der Untersuchung des Quellverhaltens ist bei Verwendung des feinteiligeren Superabsorbers das Herausplatzen bzw. Herausquellen des Superabsorbers per Augenschein deutlich minimiert, auf der Bandoberfläche ist nach dem Quellen kein Superabsorber mehr zu sehen. Die ausgewaschenen Bestandteile liegen bei Verwendung des grobteiligen Superabsorbers bei
15 3,5 Massen-%, bei Verwendung des feinteiligeren bei 2,9 Massen-%.

Somit ist festzuhalten, daß die Korngröße des Superabsorbers einen wichtigen Einfluß darauf hat, ob er bei dem Quellvorgang im Material festgehalten wird oder mehr oder weniger ausgeschwemmt wird.

20

Beispiel 7

Analog Beispiel 2 wurden Dichtungszusammensetzungen hergestellt, die keinen Superabsorber enthielten, dafür jedoch quellfähiges Alginat. In
25 50 Teile der Kautschukmischung nach Beispiel 1 wurden mit 10 Teilen Alginat und 40 Teilen Kartoffelstärke, 15 Teile Alginat und 35 Teile Kartoffelstärke sowie 20 Teile Alginat und 30 Teile Kartoffelstärke eingeschüttet.

Bei der Untersuchung des Quellverhaltens konnte festgestellt werden, daß
30 mit 20 Teilen Alginat eine Volumenquellung von 60 % erreicht wurde. Allerdings werden dabei 10 Massenprozent des Abdichtmaterials ausgeschwemmt und bei der Wiederquellung nur noch 50 Volumenprozent erreicht.

Somit ist festzuhalten, daß offensichtlich für eine gute Einbindung in die Kautschukmatrix eine gewisse Partikelgröße, die wiederum nach Beispiel 6 nicht zu groß sein darf, sowie Unlöslichkeit in Wasser vonnöten ist, da das wasserlösliche Alginat ausgeschwemmt werden kann.

PATENTANSPRÜCHE

1. Wasserquellende Dichtungszusammensetzung für vorgeformte Dichtung mit einer Matrix aus Kautschuk/Elastomerkomponente und darin eingelagertem teilchenförmigen wasseraufnehmenden Material, dadurch gekennzeichnet, daß das wasseraufnehmende Material eine Kombination von (A) (Polysaccharid(en), ausgewählt aus Cellulose, Stärke, Stärkederivaten ausgenommen gepfropfter Stärke, Amylose, Amylopektin, Dextrane, Pektine, Inulin, Chitin, Xanthan, Alginsäure, Alginaten, Caragenaan, Pustulan, Callose, Laminarin, Guluronsäure, Pullulan, Lichenin oder Mischungen derselben mit (B) für Wasser hochsaugaktivem synthetischen Polymer, ausgewählt aus Polymeren auf (Meth)acrylatbasis, Poly(meth)acrylsäure und deren Salzen, Polyacrylamid, Polyalkoholen oder Copolymeren der genannten synthetischen Polymeren ist.
5
10
15
2. Wasserquellende Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf 100 Gew.Tl. Kautschuk/Elastomerkomponente, 6,67 Gew.Tl. bis 600 Gew.Tl. Polysaccharid(e) (A) und 2,67 Gew.Tl. bis 100 Gew.Tl. synthetisches Polymer (B) enthält.
20
3. Dichtungszusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kautschuk/Elastomerkomponente ausgewählt ist aus Naturkautschuk (NR), cis-1,4-Poly-isoprenkautschuk (IR), Polybutadien (BR), statistisch copolymerisierte Styrol-Dienkautschuke (SBR oder SIR), Acrylatkautschuk, Acrylnitril-Dienkautschuke (NBR oder NIR), Polychloropren (CR), Ethylen-Propylenkautschuk (EPR), Isobutylen-Isoprenkautschuke (IIR), Ethylen-Propylen-Dienkautschuk (EPDM), Epichlorhydrinkautschuk, Silikonkautschuk, Polysulfidkautschuk, Polyurethanen, thermoplastischen Elastomeren.
25
30

4. Dichtungszusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß das für Wasser hochsaugaktive synthetische Polymer eine mittlere Korngröße im Bereich von 5 µm bis 800 µm aufweist.

5

5. Dichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein oder mehrere übliche Additive, ausgewählt aus Gleitmittel, Alterungsschutzmittel, Farbstoffe und Füllstoffe, Treibmittel, Weichmacher, Vernetzungsmittel, Vernetzungsbeschleuniger, Aktivatoren, Verzögerer enthält.

10

6. Dichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß die Kautschuk/Elastomerkomponente vernetzt ist.

15

7. Dichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß sie Treibmittel enthält, durch Erwärmen auf 100°C oder höher aufgeschäumt und Kautschuk/Elastomerkomponente vernetzt ist und eine spezifische Dichte im Bereich von 0.01 g/cm³ bis 1.5 g/cm³ aufweist.

20

8. Dichtungszusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie bei Einwirkung von Wasser für 3 bis 7 Tage eine Volumenzunahme von 5-600 Vol.% aufweist.

25

9. Dichtungszusammensetzung nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie bei Einwirkung von Wasser für 3-7 Tage eine Volumenzunahme von 5-30 Vol.%, vorzugsweise 10-20 Vol.%, aufweist.

30

10. Dichtungszusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie bei Einwirkung von Wasser für 3-7 Tage eine Volumenzunahme von über 50 Vol.% bis zu 500 Vol.% aufweist.

11. Dichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-10, dadurch gekennzeichnet, daß sie zu Bändern, Rundschnüren, endlosen Profilen vorgeformt ist.
- 5 12. Dichtungszusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die vorgeformten Dichtungen als Verbunddichtungen mit mindestens zwei oder mehreren Teilen mit unterschiedlichem Wasserquellvermögen ausgebildet sind.
- 10 13. Dichtungszusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbunddichtung ein oder mehrere Teile mit Volumenzunahme von 5-30 Vol.% und ein oder mehrere Teile mit Volumenzunahme von über 50 Vol.% bis 500 Vol.% bei Einwirkung von Wasser für 3-7 Tage aufweist.
- 15 14. Dichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 6-13, dadurch gekennzeichnet, daß das Quellen unter Wassereinwirkung von vorgeformten Dichtungen/Verbunddichtungen durch einen Überzugsfilm, der gegenüber Wasser mit im wesentlichen neutralem pH-Wert relativ beständig und/oder undurchlässig ist, jedoch gegenüber Wasser bei einem alkalischen pH-Wert unbeständig und wasserdurchlässig ist, auf mindestens einem Teil der Oberfläche der vorgeformten Dichtungen/Verbunddichtungen erheblich verzögert ist.
- 20 15. Verfahren zum Herstellen von vorgeformten, unter Einwirkung von wasserquellenden Dichtungen aus Dichtungszusammensetzungen mit einer Matrix aus Kautschuk/Elastomerkomponente und darin eingelagertem teilchenförmigen wasseraufnehmenden Material nach einem der Ansprüche 1-7, durch Mischen der Bestandteile auf einem Mischwalzwerk, in einem Innemischer oder Extruder und anschließendes Ausformen und gegebenenfalls Aufschäumen und Vernetzen der Kau-
- 25 16. Dichtungszusammensetzung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Dichtungen aus Dichtungszusammensetzungen mit einer Matrix aus Kautschuk/Elastomerkomponente und darin eingelagertem teilchenförmigen wasseraufnehmenden Material nach einem der Ansprüche 1-7, durch Mischen der Bestandteile auf einem Mischwalzwerk, in einem Innemischer oder Extruder und anschließendes Ausformen und gegebenenfalls Aufschäumen und Vernetzen der Kau-
- 30 17. Dichtungszusammensetzung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Dichtungen aus Dichtungszusammensetzungen mit einer Matrix aus Kautschuk/Elastomerkomponente und darin eingelagertem teilchenförmigen wasseraufnehmenden Material nach einem der Ansprüche 1-7, durch Mischen der Bestandteile auf einem Mischwalzwerk, in einem Innemischer oder Extruder und anschließendes Ausformen und gegebenenfalls Aufschäumen und Vernetzen der Kau-

tschuk/Elastomerkomponente, so daß die Volumenzunahme bei Einwirkung von Wasser für 3-7 Tage 5-600 Vol.% beträgt.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Formgebung mittels Walzenkalander oder Extruder mit Breitschlitzdüse oder Runddüse oder Profildüse mit anschließender Kalibrierung oder Spritzgießen oder Formpressen erfolgt.
5
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Dichtungszusammensetzung Treibmittel enthält, bei der Formgebung durch Erwärmung auf 100°C oder höher aufgeschäumt und Kautschuk/Elastomerkomponente vernetzt werden, so daß die spezifische Dichte im Bereich von 0.01 g/cm³ bis 1,5 g/cm³ liegt.
10
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 15-17, dadurch gekennzeichnet, daß eine vorgeformte Verbunddichtung mit mindestens zwei oder mehreren Teilen mit unterschiedlichem Wasserquellvermögen durch gemeinsames Ausformen von Dichtungszusammensetzungen mit Volumenzunahme von 5-30 Vol.% und mit Volumenzunahme von 50-500 Vol.% bei
15 Einwirkung von Wasser für 3-7 Tage ausgebildet wird.
20
19. Verfahren zum Herstellen von vorgeformten, unter Einwirkung von Wasser quellenden Dichtungen nach einem der Ansprüche 15-18, gekennzeichnet durch Aufbringen auf mindestens einen Teil der Oberfläche der vorgeformten Dichtungen/Verbunddichtungen eines Überzugsfilmes, der gegenüber Wasser mit im wesentlichen neutralen pH-Wert relativ beständig und/oder undurchlässig ist, jedoch gegenüber Wasser bei einem alkalischen pH-Wert unbeständig und wasser-durchlässig ist, um das Quellen bei Wassereinwirkung erheblich zu
25 verzögern.
30

20. Verwendung der Dichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-14 und/oder nach dem Verfahren der Ansprüche 15-19 erhaltenen zur Abdichtung von Bauwerken im Hoch-, Tief- oder Tunnelbau.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No
PCT/EP 99/00075

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C09K3/10 E04B1/66 C08L21/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 C09K E04B C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 179 937 A (SEITETSU KAGAKU CO LTD) 7 May 1986 see the whole document ---	1, 3, 5, 20
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9427 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 94-222123 XP002101419 & JP 06 157839 A (TONEN KAGAKU KK) , 7 June 1994 see abstract --- -/-	1-3, 5, 20

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

28 April 1999

10/05/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Puetz, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/00075

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 160 438 A (KASEI CO C I) 6 November 1985 cited in the application see page 1, line 4 - line 27 see page 4, line 18 - page 5, line 3 see page 5, line 34 - page 6, line 5 ----	1,3,5,6, 14,20
A	DE 36 10 645 A (TOYODA GOSEI KK) 2 October 1986 cited in the application see page 6, line 25 - page 7, line 10 see page 8, line 14 - page 9, line 2 see claims 1,3 ----	1,5
A	US 5 011 875 A (YAMAMOTO YUJI ET AL) 30 April 1991 cited in the application see the whole document ----	1,3,5,6
A	DE 35 32 961 A (TOYODA GOSEI KK ;TOYOTA MOTOR CO LTD (JP)) 27 March 1986 cited in the application see claims 1-4 ---	1,3
A	DE 42 24 044 A (BOSTIK GMBH) 27 January 1994 see the whole document -----	1,5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/00075

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0179937 A	07-05-1986	JP 1932145 C JP 4012740 B JP 60055041 A AT 52269 T		26-05-1995 05-03-1992 29-03-1985 15-05-1985
EP 0160438 A	06-11-1985	JP 1017513 B JP 1533911 C JP 60217286 A AU 578672 B AU 4093585 A CA 1237913 A US 4756952 A		30-03-1989 12-12-1989 30-10-1985 03-11-1988 17-10-1985 14-06-1988 12-07-1988
DE 3610645 A	02-10-1986	JP 1744444 C JP 4034574 B JP 61225249 A AU 568241 B CA 1274681 A US 4774284 A		25-03-1993 08-06-1992 07-10-1986 17-12-1987 02-10-1990 27-09-1988
US 5011875 A	30-04-1991	JP 1751529 C JP 4037872 B JP 62074984 A		08-04-1993 22-06-1992 06-04-1987
DE 3532961 A	27-03-1986	JP 61072655 A JP 61071247 A JP 61071248 A CA 1261900 A US 4708351 A		14-04-1986 12-04-1986 12-04-1986 26-09-1989 24-11-1987
DE 4224044 A	27-01-1994	WO 9402556 A		03-02-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

I nationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/00075

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09K3/10 E04B1/66 C08L21/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09K E04B C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ²	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 179 937 A (SEITETSU KAGAKU CO LTD) 7. Mai 1986 siehe das ganze Dokument ---	1,3,5,20
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9427 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 94-222123 XP002101419 & JP 06 157839 A (TONEN KAGAKU KK) , 7. Juni 1994 siehe Zusammenfassung --- -/-	1-3,5,20



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- * Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
28. April 1999	10/05/1999
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Puetz, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/00075

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 160 438 A (KASEI CO C I) 6. November 1985 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 1, Zeile 4 - Zeile 27 siehe Seite 4, Zeile 18 - Seite 5, Zeile 3 siehe Seite 5; Zeile 34 - Seite 6, Zeile 5 ---	1,3,5,6, 14,20
A	DE 36 10 645 A (TOYODA GOSEI KK) 2. Oktober 1986 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 6, Zeile 25 - Seite 7, Zeile 10 siehe Seite 8, Zeile 14 - Seite 9, Zeile 2 siehe Ansprüche 1,3 ---	1,5
A	US 5 011 875 A (YAMAMOTO YUJI ET AL) 30. April 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1,3,5,6
A	DE 35 32 961 A (TOYODA GOSEI KK ;TOYOTA MOTOR CO LTD (JP)) 27. März 1986 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-4 ---	1,3
A	DE 42 24 044 A (BOSTIK GMBH) 27. Januar 1994 siehe das ganze Dokument -----	1,5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00075

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0179937	A	07-05-1986	JP	1932145 C	26-05-1995
			JP	4012740 B	05-03-1992
			JP	60055041 A	29-03-1985
			AT	52269 T	15-05-1985
EP 0160438	A	06-11-1985	JP	1017513 B	30-03-1989
			JP	1533911 C	12-12-1989
			JP	60217286 A	30-10-1985
			AU	578672 B	03-11-1988
			AU	4093585 A	17-10-1985
			CA	1237913 A	14-06-1988
			US	4756952 A	12-07-1988
DE 3610645	A	02-10-1986	JP	1744444 C	25-03-1993
			JP	4034574 B	08-06-1992
			JP	61225249 A	07-10-1986
			AU	568241 B	17-12-1987
			CA	1274681 A	02-10-1990
			US	4774284 A	27-09-1988
US 5011875	A	30-04-1991	JP	1751529 C	08-04-1993
			JP	4037872 B	22-06-1992
			JP	62074984 A	06-04-1987
DE 3532961	A	27-03-1986	JP	61072655 A	14-04-1986
			JP	61071247 A	12-04-1986
			JP	61071248 A	12-04-1986
			CA	1261900 A	26-09-1989
			US	4708351 A	24-11-1987
DE 4224044	A	27-01-1994	WO	9402556 A	03-02-1994